

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

2 475 582

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 03120

(54) Procédé de nickelage avec particules.

(51) Classification internationale. (Int. Cl. 3) C 25 D 5/12.

(22) Date de dépôt 13 février 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 33 du 14-8-1981.

(71) Déposant : Société dite : CYCLES PEUGEOT, résidant en France.

(72) Invention de : Benoît Dutilleul et Daniel Granjon.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 09.

1.

La présente invention est relative à des perfectionnements aux procédés de formation d'un revêtement de nickel contenant une phase dispersée de particules de grande dureté, notamment de particules de carbure de silicium, sur des pièces en alliage
5 métallique léger, notamment des pièces en aluminium silicié.

Ces procédés de formation d'un revêtement de nickel avec particules permettent d'obtenir des surfaces résistant à l'usure sur des alliages légers tels que des alliages à base d'aluminium. Elle a trouvé un développement important pour la formation de
10 revêtements sur la paroi interne de pièces de moteurs à combustion interne.

Ces procédés consistent d'une manière générale à effectuer un dépôt de zinc par voie chimique, un dépôt de nickel par voie électrolytique et enfin un dépôt de nickel contenant des parti-
15 cules par voie électrolytique.

Un perfectionnement à ces procédés permettant d'améliorer l'adhérence a été décrit dans le brevet FR 71 40 153.

Il consiste à effectuer successivement un grenaillage de la pièce en aluminium silicié à revêtir, une attaque sodique, une
20 attaque fluonitrique, un dépôt de zinc en milieu alcalin (zincate) en deux opérations successives séparées par une dissolution en milieu nitrique, avant d'effectuer de manière habituelle un dépôt de nickel simple puis un dépôt de nickel contenant des particules, par voie électrolytique, en utilisant des anodes de nickel.

25 Il s'est avéré que le grenaillage qui constitue l'une des opérations essentielles de ce procédé était pratiquement impossible à mettre en oeuvre pour des pièces de faible dimension telles que des cylindres de moteurs équipant les cyclomoteurs.

En outre, il s'est avéré que le dépôt chimique de zinc
30 obtenu à partir d'un zincate se dissout dans le bain de nickel.

Le zinc est remplacé par du nickel mais qui est sous forme pulvérulente et qui est non adhérent, ce qui diminue considérablement l'adhérence du nickel électrolytique. En outre, la teneur en zinc du bain augmente en cours d'utilisation et empêche rapidement tout dépôt électrolytique.

La présente invention vise à remédier à ces inconvénients en permettant notamment le revêtement de cylindres de faibles dimensions, tout en simplifiant les opérations de traitement.

Le procédé selon la présente invention de formation d'un revêtement de nickel contenant une phase dispersée de particules de grande dureté, notamment de particules de carbure de silicium, sur des pièces en alliage métallique léger, notamment des pièces en aluminium silicié, consistant à effectuer par voie électrolytique un dépôt de nickel puis un dépôt de nickel contenant des particules de grande dureté, est caractérisé en ce que l'on effectue préalablement au dépôt de nickel par voie électrolytique, un dépôt chimique de zinc-nickel à l'aide d'une solution en milieu fluoborique de zinc nickel dans un rapport atomique de Zn/Ni de 1,5 à 2,5, à un pH de 3,5 à 4, pendant une durée de 30 secondes à une minute.

La Demanderesse a découvert qu'un tel traitement préalable permet d'obtenir une adhérence très satisfaisante du dépôt électrolytique de nickel. En particulier, il ne se produit pratiquement pas de dissolution du zinc. Le temps de traitement est un élément fondamental de la présente invention. Il a en effet été découvert que des temps de traitement supérieurs conduisent à une diminution de l'adhérence du dépôt électrolytique de nickel.

Le rapport zinc/nickel est également déterminant. On utilise avantageusement une solution de fluoborates de zinc et de nickel contenant de 11 à 14 g/l de zinc et de 6 à 8 g/l de nickel.

Selon une autre caractéristique du procédé on effectue le dépôt chimique ainsi que les dépôts électrolytiques en disposant

chaque pièce à revêtir sur un porteur comportant une anode, anode qui est avantageusement une anode insoluble.

Le fait d'effectuer à la fois le dépôt chimique et les dépôts électrochimiques sur un même porteur permet d'éviter les phénomènes de passivation au contact de l'air, phénomène que l'on rencontre lorsque le dépôt chimique est effectué en paniers.

La présence d'une anode insoluble pour les opérations de dépôt électrolytique est avantageuse par rapport aux anodes classiques en nickel, notamment dans le cas de revêtement de cylindres de faible diamètre. En outre, une telle anode, généralement de forme cylindrique et disposée aux centres des cylindres à revêtir, permet d'obtenir des dépôts plus réguliers que ceux obtenus avec des anodes solubles en nickel (normalement contenu dans des paniers).

On peut utiliser comme anode insoluble des anodes en carbone, en ferrosilicium ou, de préférence, en plomb.

Avec des anodes en plomb, on opère avantageusement le dépôt chimique à un pH de 3,9 pour limiter la dissolution du plomb.

Préalablement au dépôt chimique, on effectue normalement un dégraissage alcalin et un décapage fluonitrique. Ce décapage fluonitrique est avantageusement effectué avec un mélange d'acide nitrique et d'un sel acide fluoré tel que le bifluorure acide d'ammonium. Il est à noter que, contrairement à la technique antérieure, tout traitement par grenaillage est inutile.

Les alliages légers à revêtir sont généralement des alliages à base d'aluminium et notamment de l'aluminium hypersilicié, c'est-à-dire contenant au moins 10 % de silicium.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

EXEMPLE 1

On traite des cylindres en alliage d'aluminium à 12 % de silicium, ayant un diamètre interne de 40 mm de la manière suivante.

a) Traitement en panier.

On effectue les traitements suivants en panier :

1. Un dégraissage alcalin avec une solution aqueuse contenant l'équivalent de 45 g/l de soude caustique (NaOH) pendant une durée de 45 s à 1 mn, à une température de 60 à 70°C.
2. Rinçages en cascade;
3. un décapage fluoronitrique avec une solution aqueuse contenant 600 à 700 g/l d'acide nitrique et 120 g/l de bifluorure acide d'ammonium NH_4HF_2 , pendant 3 mn à une température de 20 à 25°C;
4. Rinçages en cascade;

b) Traitement sur porteurs.

Après montage des cylindres sur des porteurs classiques comportant une partie cathodique sur laquelle sont fixés les cylindres à revêtir et une partie anodique constituée par une anode cylindrique en plomb de 25 mm de diamètre disposée au centre des cylindres, on effectue les traitements suivants :

1. dépôt chimique de zinc-nickel.

On utilise un bain aqueux de fluoborates de zinc et de nickel contenant 12 g/l de zinc et 7 g/l de nickel, ayant un pH de 3,9. On effectue le dépôt à 25°C pendant 45 secondes.

On obtient un dépôt de zinc-nickel contenant environ 90 % de zinc et 10 % de nickel.

2. Rinçages en cascade;

3. Prénickelage.

On effectue un prénickelage avec un bain aqueux contenant 100 g/l de nickel sous forme de sulfate, 5 g/l d'acide borique et 50 ml/l d'une solution à 5 % de saccharinate et à 5 % de dibenzosulfimide et ayant un pH de 3,8 à 4,2. On effectue le dépôt à une température de 60°C avec densité de courant de 5 à 6 A/dm² pendant 10 mn.

L'épaisseur déposée est d'environ 10 μ .

5

4. Nickelage avec particules.

On opère avec un bain ayant une composition identique à celle utilisée pour le prénickelage mais qui contient en outre 110 g/l de carbure de silicium ayant une taille moyenne de particules de 2 à 3 μ . On introduit les cylindres sur porteur sans courant et on opère à 60°C avec une intensité de 15 A/dm² pendant 50 mn.

L'épaisseur déposée est voisine de 120 μ .

5. Ringages en cascade;

On obtient ainsi un revêtement de nickel avec particules qui présente une bonne adhérence.

La Fig. 1 annexée est une photographie d'une coupe d'un cylindre traité où l'on observe de bas en haut l'aluminium, le dépôt de prénickelage et le dépôt de nickel avec particules. Aucune anomalie n'apparaît.

15 EXEMPLE COMPARATIF

On opère comme à l'exemple 1, sauf que le temps de traitement dans le bain de fluoborates de zinc et de nickel est de 3 mn.

La Fig. 2 annexée est une photographie d'une coupe d'un cylindre traité. Il apparaît des points noirs entre l'aluminium et le dépôt de nickel qui sont le signe d'une mauvaise adhérence du nickel sur l'aluminium.

Revendications

1. Procédé de formation d'un revêtement de nickel contenant une phase dispersée de particules de grande dureté, notamment des particules de carbure de silicium, sur des pièces en alliage métallique léger, notamment des pièces en aluminium silicié, consistant à effectuer, par voie électrolytique, un dépôt de nickel puis un dépôt de nickel contenant des particules de grande dureté, caractérisé en ce que l'on effectue préalablement au dépôt de nickel par voie électrolytique, un dépôt chimique de zinc-nickel à l'aide d'une solution en milieu fluoborique de zinc-nickel dans un rapport atomique Zn/Ni de 1,5 à 2,5, à un pH de 3,5 à 4, pendant une durée de 30 s à 1 mn.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise, pour effectuer le dépôt de zinc-nickel, une solution de fluoborates de zinc et de nickel contenant de 11 à 14 g/l de zinc et de 6 à 8 g/l de nickel.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on effectue le dépôt chimique ainsi que les dépôts électrolytiques en disposant chaque pièce à revêtir sur un porteur comportant une anode.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'anode est une anode insoluble.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'anode est en plomb.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on opère le dépôt chimique à un pH de 3,9.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on effectue préalablement au dépôt chimique un décapage fluonitrique en utilisant une solution d'acide nitrique et d'un sel acide fluoré.
8. Pièces revêtues par un procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.



FIG.1

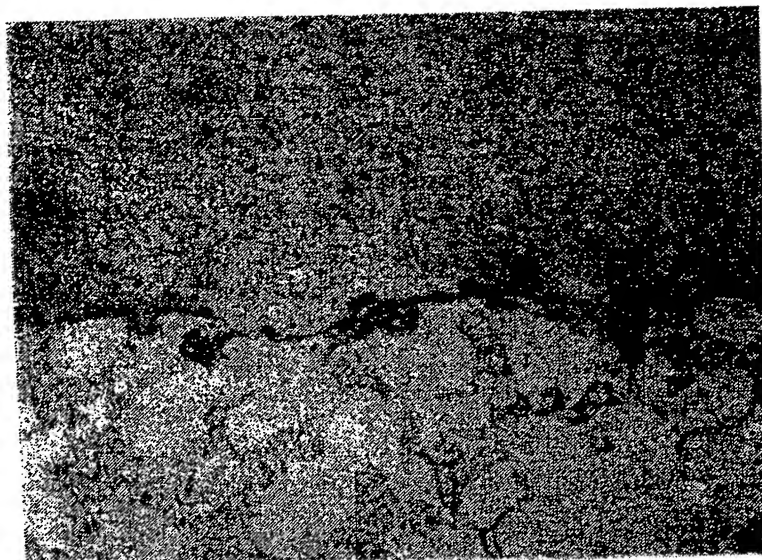


FIG.2